

(19) FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

GERMAN PATENT OFFICE

(10) PATENT NO: 4,104,392 A1

(12) (Offenlegungsschrift)

(51) Int. Cl.⁵: C 08 F 32/08
C 08 F 34/02
D 01 F 8/10
G 02 B 1/04
G 02 B 6/02

(21) Application No: P 41 04 392.8

(22) Filing Date: February 14, 1991

(43) Laid-Open to Public
Inspection: August 20, 1992

(54) POLYMERIC OPTICAL FIBERS BASED ON FLUORINE- AND FLUOROALKYL-SUBSTITUTED POLY(NORBORNENE)- AND POLY(NORBORNADIENE) DERIVATIVES AND A METHOD FOR THEIR PREPARATION

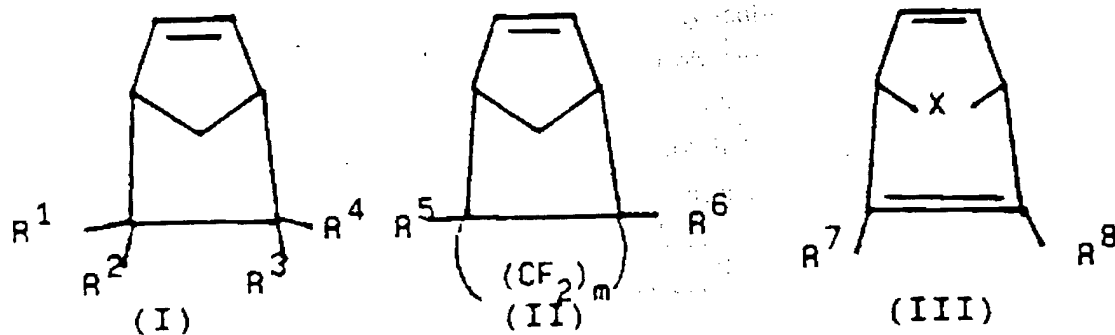
(71) Applicant: Hoechst AG, 6230 Frankfurt (Germany)

(72) Inventors: Norbert Seehof, 3570 Stadtallendorf;
Wilhelm Risse, 3557 Ebsdorfergrund
(Germany)

Polymeric optical fibers based on fluorine- and fluoroalkyl-substituted poly(norbornene)- and poly(norbornadiene) derivatives and a method for their preparation

(57) [Abstract] The invention concerns an optical waveguide with a core/shell structure, whose core is made of a polymer with a refractive index $n(K)$ and its shell is made of a polymer with a refractive index $n(M)$, wherein $n(K)/n(M) > 1.01$, characterized in that the core is made of a polycarbonate or a polymer which contains units which are derived from styrene, from a substitute styrene, an acrylate, a methacrylate, or a fluoroacrylate, and the shell is made from a polymer,

which contains units which are derived, by 0.1 to 100 wt%, relative to the total quantity of the polymer, of at least one of the monomers of formulas I, II, and III:



wherein the symbols R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , X , and m , which can be the same or different with adjacent monomer units in the polymer structure, have the following significance: R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 can be the same or different from one another and stand for a hydrogen, deuterium, or a fluorine atom or a branched or unbranched C_1 to C_{10} perfluoroalkyl radical; R^5 and R^6 can be the same or different from one another and stand, at the same time, in an equatorial or axial position and signify a hydrogen, deuterium, or a fluorine atom; the index m is in the range of 1 to 4; R^7 and R^8 can be the same or different from one another and stand for a hydrogen, deuterium, or fluorine atom or a ... [text breaks off at this point].

Description

Polymeric optical fibers based on fluorine- and fluoroalkyl-substituted poly(norbornene) and poly(norbornadiene) derivatives and a method for their preparation.

The optical waveguides (polymeric optical fibers) consist of a core and a shell, both of which are made of (different) transparent materials, wherein the core material always has a refractive distance which is higher by at least one percent than the shell material. The optical waveguide is generally thread-shaped and has a circular cross-section. A shell material with a ring-shaped cross-section is applied, in a thin layer, on the thread-shaped core.

The materials used most frequently, up to now, for optical waveguides, are homopolymers and copolymers of methacrylic acid esters in the core and homopolymers and copolymers of methacrylic acid esters of fluorine-containing alcohols or copolymers of the vinylidene fluoride with other fluorine-containing monomers in the shell.

It is known that fluorine-containing polymers, which essentially consist of vinylidene fluoride (VdF), tetrafluoroethylene (TFE), and/or hexafluoropropene (HPP), were used as shell materials for optical waveguides, which contain, as core material, homopolymers and copolymers from methyl methacrylate (MMA), styrene, and methacrylic acid esters of aliphatic alcohols (European Patent No. A 1 54 339, European Patent No. A 97 325, West German Patent No. A 24

55 265).

The long-term usage temperatures of the optical waveguides known in the state of the art are in the range of 70 to 100°C. At higher temperatures, there is a drastic increase in the dampening and thus there are limitations in the transfer length.

It is also known that polyacrylic olefins can be polymerized by means of various catalysts. Polymerization takes place as a function of the catalyst used via a ring opening (see US Patent No. 35 57 072 and US Patent No. 41 78 424) or opening of the double bond (see European Patent No. 1 56 464, European Patent No. 2 83 164).

The disadvantage of a ring-opening polymerization of monomers according to the state of the art is to be found in the fact that the obtained polymer contains double bonds, which can lead to chain crosslinkings and thus considerably limit the processability of the material by extrusion or injection molding. The polymerization, with the opening of the double bond, leads, with cyclic olefins, to a relatively low polymerization rate (reaction rate).

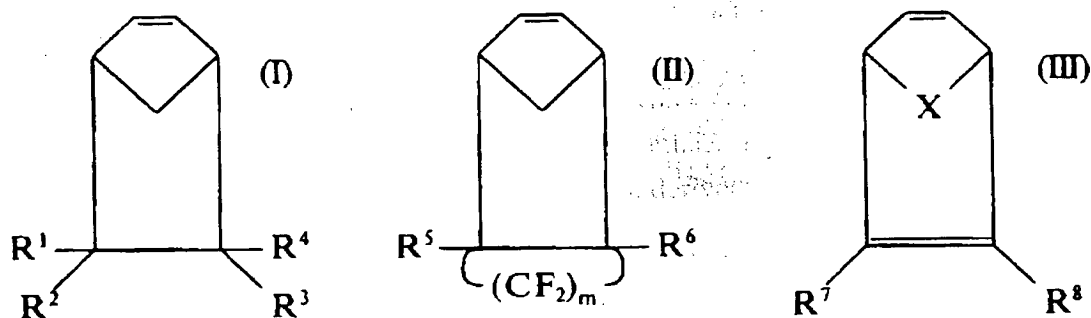
With the norbornene copolymers known up to now from the aforementioned publications, the viscosity number is below 20 cm³/g, and the glass temperature of the copolymers of ethylene with norbornene does not exceed 100°C.

Likewise, the preparation of fluorine- or fluoroalkyl-substituted norbornene- and norbornadiene derivatives, which can be polymerized with one another with the aid of different transition metal catalysts, with a ring opening (Conf. Chem. Res. 1982, 26, 192 (1983)).

The problem was the preparation of a highly transparent, thermoplastic polymer material from easily accessible monomers for the preparation of core and shell materials of optical waveguides, which can be extruded well and can also be used at temperatures above 100°C, without substantial limitations of the transfer length or without substantial dampening increases.

It was then discovered that an optical waveguide, whose core or shell is made of a transparent thermoplastic molding composition, which is derived from fluorine- or fluoroalkyl-substituted poly(norbornene)- and poly(norbornadiene) derivatives, is able to solve this problem.

Thus, the invention concerns an optical wave guide (polymeric optical fiber) with a core/shell structure, whose core is made of a polymer with a refractive index $n(K)$ and whose shell is made of a polymer with a refractive index $n(M)$, wherein $n(K)/n(M) > 1.01$, characterized in that the core is made of a polycarbonate or of a polymer which contains units which are derived from the styrene, from a substituted styrene, an arylate, a methacrylate, or a fluoroacrylate, and the shell is made of a polymer, which contains units which are derived, by 0.1 to 100 wt%, relative to the total quantity of the polymer, from at least one of the monomers of formulas I, II, and III,



wherein, the symbols R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , X and m , which can be the same or different with adjacent monomer units in the polymer structure, have the following significance:

R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 can be the same or different from one another and stand for a hydrogen, deuterium, or a fluorine atom, or a branched or unbranched C_1 to C_{10} perfluoroalkyl radical. R^5 and R^6 can also be the same or different and stand, at the same time, in an axial and equatorial position, and signify a hydrogen, deuterium, or fluorine atom; the index m is in the range of 1 to 4 with compounds of formula (II).

R^7 and R^8 can be the same or different from one another and stand for a hydrogen atom, deuterium atom, or fluorine atom or a C_1 to C_{10} perfluoroalkyl group; X denotes a CH_2 group or an oxygen atom with compounds of formula (III).

In particular, the invention concerns optical waveguides from polymers, which contain units which are formed by the ring-opening polymerization of the monomers I, II, and III. The invention also concerns a method for the preparation of an optical waveguide with a core/shell structure, whose core is made of a polymer with a refractive index $n(K)$ and whose shell is made of a polymer with a refractive index $n(M)$, wherein $n(K)/n(M) > 1.01$, by extrusion of the core and the surrounding of the core with a shell. The core is hereby extruded from a polycarbonate or from a polymer, which contains units which are derived from styrene, an acrylate, a methacrylate, or a fluoroacrylate and is surrounded with a shell made of a polymer, which contains units which are derived from at least one of the monomers of formulas I, II, and III, by 0.1 to 100 wt%, preferably 10 to 100 wt%, with particular preference, 30 to 90 wt%, relative to the polymer, wherein the symbols have the aforementioned meaning.

The invention, moreover, also concerns another optical waveguide with a core/shell structure and a method for its production. Also with this method, the prerequisite $n(K)/n(M) > 1.01$ must be fulfilled. The core is extruded from a polymer, which contains units which are derived, by 0.1 to 100 wt%, preferably, 10 to 100 wt%, with particular preference, 30 to 90 wt%, relative to the total quantity of the polymer, from at least one monomer of formulas I, II, and III, and is surrounded by a shell from a polymer which contains units which are derived, by 10 to 100 wt%,

relative to the total quantity of the polymer, from at least one of the monomers of vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoropropene, fluorovinyl ethers, and fluorodioxols, and from alkyl esters, in particular, from fluoroalkyl esters, methacrylic acid and α -fluoroacrylic acid.

In a preferred embodiment, the core and shell are prepared simultaneously by coextrusion.

The polymeric, optical fibers, in accordance with the invention, can, for example, have the following structures:

a) core = polycarbonate or polymer, which contains units which are derived from a substituted styrene, an acrylate, a methacrylate, or a fluoroacrylate.

shell = polymer which contains units which are derived from at least one monomer of formulas I, II, and III, relative to the polymer, by 0.1 to 100 wt%, wherein the symbols have the aforementioned meaning.

b) core = polymer, which contains units which are derived from at least one monomer of formulas I, II, and III, relative to the polymer, by 0.1 to 100 wt%, wherein the symbols have the aforementioned significance.

shell = polymer, which contains units which are derived from at least one of the monomers of vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoropropene, fluorovinyl ethers, alkyl esters, in particular, fluoroalkyl esters, methacrylic or α -fluoroacrylic acid, and fluorodioxols, by 10 to 100 wt%, relative to the total quantity of the polymer.

c) core--as shell also = polymer, which contains units which are derived from at least one monomer of formulas I, II, and III, relative to the polymer, by 0.1 to 100 wt%, and the symbols have the aforementioned significance, wherein $n(K)/n(M) > 1.01$.

The core of a polymeric optical fiber of structure (a) is made of a polymer, which contains units which are derived from the styrene, an acrylate, a methacrylate, or a fluoroacrylate. Those polymers are preferably used, which have a higher glass point than PMMA, wherein the long-term usage temperature of the optical waveguides can be further increased. Among these are polymers from α -fluoroacrylic acid methyl ester, α -fluoroacrylic acid esters, methacrylic acid esters, and alicyclic and bicyclic alcohols and copolymers of these compounds, among one another, or with MMA, and polycarbonates. With particular preference, polymers, which essentially consist of α -fluoroacrylic acid methyl esters, α -fluoroacrylic acid esters, methacrylic acid esters, and acrylic acid esters of phenols, fluorinated, chlorinated, and brominated, three, four, and five times, of 1,4,5,6,7,17-hexachloro- and hexabromobicyclo-(2.2.1)-hept-5-en-2-ol, of 1,4,5,6,7-pentachloro- and of 1,4,5,6-tetrachlorobicyclo-(2.2.1)-hept-5-en-2-ol, α -fluoroacrylic acid and methacrylic acid esters of the methanol, of cyclohexanol, of 3,3,5-trimethylcyclohexanol, of 2-methylcyclopentanol, of borneol, of isoborneol, of norborneol, and polycarbonate. Particularly preferred are polymers which essentially consist of acrylic acid and methacrylic acid pentachlorophenyl ester, α -fluoroacrylic acid hexafluoroisopropyl ester, or other α -fluoroacrylic acid esters and methacrylic

acid esters, which contain aliphatic or fluorinated aliphatic alcohol components and of methacrylic acid 1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo-(2.2.1)-hept-5-en-2-yl ester, and polycarbonate.

For the case that the core has the aforementioned composition, the shell is made of a polymer, which contains units which are derived from at least one of the monomers of formulas I, II, and III, by 0.1 to 100 wt%, relative to the total quantity of the polymer. The symbols R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , X and m, have the aforementioned meaning. With adjacent monomer units in the polymer structure, they can have the same but also a different meaning. In a preferred case, monomers of formula (I) have at least two fluorine-containing substituents (in this regard, only fluorine atoms also count), wherein a high fluorine content is particularly preferred.

With monomers of formula (II), those are used in which the index m is in the range of 1 to 4, with particular preference, in the range of 3 and 4. As substituents R^5 and R^6 , both deuterium, hydrogen, and also fluorine can be taken into consideration, wherein the case that at least one of the two substituents denotes a fluorine atom is to be preferred. R^5 and R^6 are thereby, in the equatorial or axial position, at the same time.

The substituent X of monomers of formula III can both symbolize a CH_2 group and an oxygen atom, wherein the latter (X = oxygen) is preferred.

As all substituents, R^7 and R^8 in adjacent monomer units in the polymer chain can have the same or a different meaning and can be the same or different from one another.

R^7 and R^8 denote, in the case under consideration, a hydrogen, deuterium, or fluorine atom or a C_1 to C_{10} perfluoroalkyl group, for example, a trifluoromethyl, pentafluoroethyl, or a heptafluoroisopropyl group. In a preferred case, at least one of the two substituents stands for a fluorine-containing group (for example, also only fluorine).

With the polymeric optical fibers, in accordance with the invention, of structure (b), the core consists of the shell material, described above, on the basis of 0.1 to 100 wt%, relative to the total quantity of the polymer, of at least one of the monomers of formulas I, II, and III.

In this case, one selects, as shell material, a polymer, which contains units which are derived from at least one of the monomers of vinylidene fluoride (VdF), tetrafluoroethylene (TFE), hexafluoropropylene (HFP), fluorovinyl ethers, esters, in particular, fluoroalkyl esters of the methacrylic or α -fluoroacrylic acid, and fluorodioxols, by 10 to 100 wt%, preferably, 30 to 100 wt%, with particular preference, 60 to 100 wt%, relative to the polymer. Copolymers of vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, and hexafluoropropylene with a content of VdF units of less than 50 wt%, homopolymers and copolymers of α -fluoroacrylic acid hexafluoroisopropyl ester, fluoroacrylic acid perfluoroisopropyl ester or trifluoroethyl ester or pentafluoropropyl ester or tetrafluoropropyl ester, or fluoroacrylic acid perfluoro-2,3-dimethylbut-2-yl ester, are preferred.

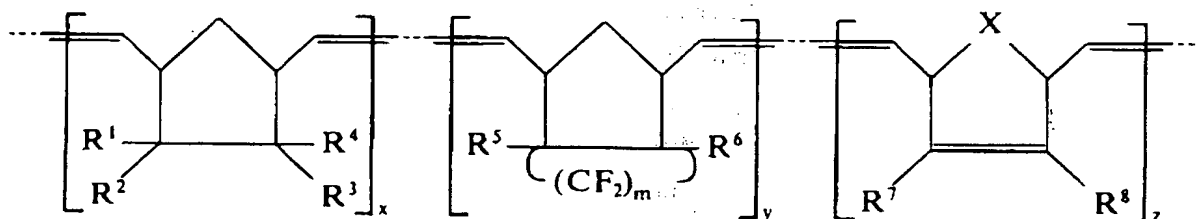
Furthermore, particularly preferred or copolymers of fluorodioxols, in particular, perfluoro-1,3-dioxol and perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxol (PDD), with tetrafluoroethylene, vinylidene

fluoride, hexafluoropropene, fluorovinyl ethers or chlorotrifluoroethylene, preferably, tetrafluoroethylene. In a particularly preferred case, the fraction of fluorodioxol in biopolymers is at least 11 mol% (relative to the biopolymer) and in terpolymer, at least 12 mol% (relative to the fraction of tetrafluoroethylene).

The shell material or the core material of the fibers in accordance with the invention can have, for example, the following composition:

- 100 wt% monomer (I), wherein the radicals R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 , can have up to 3 different meanings.
- 100 wt% monomer (II), wherein the radicals R^5 and R^6 can have up to 2 different meanings.
- 100 wt% monomer (III), wherein the radicals R^7 and R^8 can have up to 3 different meanings, and the radical X, up to 2 different meanings.
- 50 wt% monomer (I) and 50 wt% monomer (III).
- 80 wt% monomer (I) and 20 wt% monomer (III).
- 50 wt% monomer (I), 40 wt% monomer (II), 10 wt% monomer (III) (also for the cases d, e, and f, the individual substituents can assume the different meanings mentioned under a-c).

Furthermore, the invention concerns a thermoplastically processable polymer of formula IV:



wherein the symbols R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , X and m, which can be the same or different with adjacent units in the polymer structure, which have the aforementioned meaning.

The sum of the mole fractions x, y, and z is equal to 1, wherein x, y, and z can assume a value in the range of 0 to 1.

In a preferred case, one of the three mole fractions x, y, and z is always 0. In a more preferred case, x, y, or z has a value in the range of 0.9 to 1, especially in the range of 0.95 to 1.

The degree of polymerization of the polymer in accordance with the invention is in the range of 5 to 10,000, in particular, in the range of 20 to 5000.

The polymeric optical fibers, in accordance with the invention, are produced according to the method below:

The core thread can be produced first by extrusion. Subsequently, the shell material is brought about either in the form of a mixture of the shell material, with a volatile solvent, with the

evaporation of the solvent, or by extrusion of the shell material with the aid of an extruder, which was finished for the sheathing of wires.

In particular, it is advantageous if the fiber is produced by the simultaneous extrusion of the core and shell material (coextrusion) with the aid of a bicomponent nozzle.

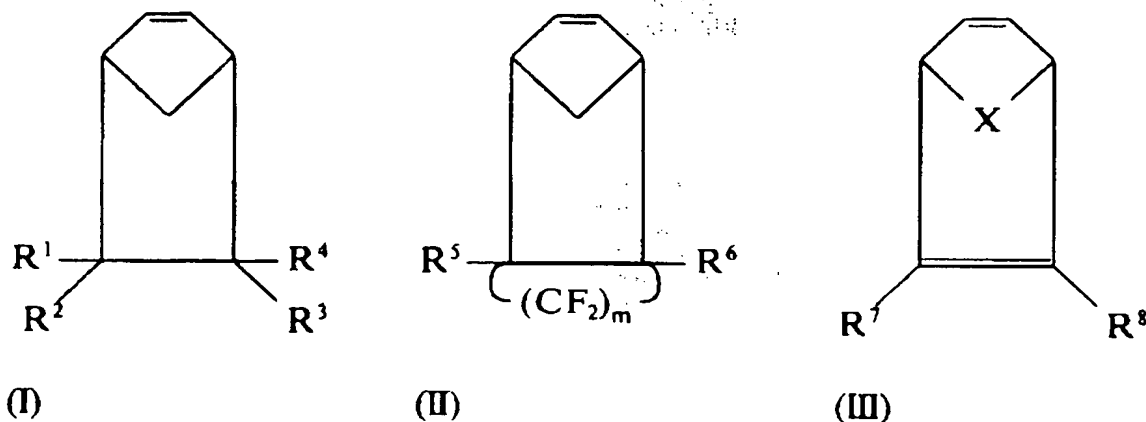
The long-term usage temperatures of the copolymeric optic fibers, in accordance with the invention, are in the range of 70 to 170°C, in particular, in the range of 100 to 155°C, without the light permeability being impaired. The shell material can optionally be crosslinked, wherein the long-term usage temperature can be improved even more.

The fibers, which are produced from the indicated materials according to the method of the invention, exhibit a low light dampening and high long-term usage temperatures and good mechanical characteristics.

Furthermore, the thermoplastic polymers, in accordance with the invention, are characterized, according to formula (IV), by a very good oxidation stability, high temperature stability, and high stability with respect to weather influences. During storage in the open air and during processing from the melt, no crosslinking reactions take place, so that no hydrogenations are necessary. They are therefore especially suitable for uses in the optical area.

Patent claims

1. Optical waveguide with a core/shell structure, whose core is made of a polymer with a refractive index $n(K)$ and whose shell is made of a polymer with a refractive index $n(M)$, wherein $n(K)/n(M)$ is > 1.01 , characterized in that the core is made of a polycarbonate or a polymer, which contains units derived from styrene, from a substituted styrene, an acrylate, a methacrylate, or a fluoroacrylate, and the shell is made from a polymer, which contains units derived from at least one of the monomers of formulas I, II, and III, by 0.1 to 100 wt%, relative to the total quantity of the polymer,



wherein the symbols R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , X , and m , which can be the same or different with adjacent monomer units in the polymer structure, have the following meaning:

R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 can be the same or different from one another and stand for a hydrogen, deuterium, or a fluorine atom or a branched or unbranched C_1 to C_{10} perfluoroalkyl radical;

R^5 and R^6 can be the same or different from one another and, at the same time, be in the equatorial or axial position and denote a hydrogen, atom deuterium, atom or a fluorine atom; the index m is in the range of 1 to 4;

R^7 and R^8 can be the same or different from one another and stand for a hydrogen, deuterium, or fluorine atom or a C_1 to C_{10} perfluoroalkyl group; X denotes a CH_2 group or an oxygen atom.

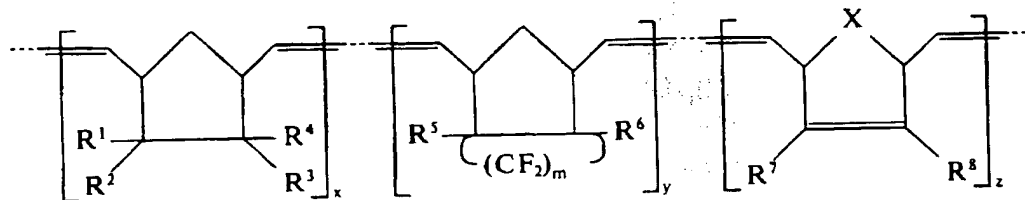
2. Optical waveguide with a core/shell structure, whose core is made of a polymer with a refractive index $n(K)$ and its shell, is made of a polymer with a refractive index $n(M)$, wherein $n(K)/n(M)$ is > 1.01 , characterized in that the shell is made of a fluorine polymer and the core, of a polymer, which contains units which are derived from at least one of the monomers of formulas I, II, and III, by 0.1 to 100 wt%, relative to the total quantity of the polymer, wherein the symbols R : etc., have the meaning indicated in Claim 1.

3. Optical waveguide according to Claim 2, characterized in that the shell is made of a polymer, which contains units which are derived from at least one of the monomers of vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, fluorovinyl ethers, alkyl esters, in particular, fluoroalkyl esters of the methacrylic or α -fluoroacrylic acid and fluorodioxols, by 10-100 wt%, relative to the polymer.

4. Optical waveguide with a core/shell structure, whose core is made of a polymer with a refractive index $n(K)$ and whose shell is made of a polymer with a refractive index $n(M)$, wherein $n(K)/n(M)$ is > 1.01 , characterized in that both the core and also the shell are made of a polymer, which contains units which are derived from at least one of the monomers of formulas I, II, and III, by 0.1 to 100 wt%, relative to the total quantity of the polymer, wherein the symbols R ; etc., which

have the meanings indicated in Claim 1.

5. Thermoplastically processable polymer of formula (IV):



wherein the symbols R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , X , and m , which can be the same or different with adjacent units in the polymer structure, have the following meaning:

R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 can be the same or different from one another and stand for a hydrogen atom, deuterium atom or a fluorine atom, or a branched or unbranched C_1 to C_{10} perfluoroalkyl radical; R^5 and R^6 can be the same or different from one another and are, at the same time, in an axial or equatorial position and denote a hydrogen, deuterium, or a fluorine atom; the index m is in the range of 1 to 4;

R^7 and R^8 can be the same or different and stand for a hydrogen, deuterium, or fluorine atom, or a C_1 to C_{10} perfluoroalkyl group; X denotes a CH_2 group or an oxygen atom,

wherein the sum of the mole fractions x , y , and z is equal to 1, and x , y , and z can assume a value in the range of 0 to 1, and the degree of polymerization is in the range of 5 to 10,000.

6. Method for the preparation of an optical waveguide with core/shell structure, whose core is made of a polymer with a refractive index $n(K)$ and whose shell is made of a polymer with a refractive index $n(M)$, wherein $n(K)/n(M) > 1.01$, by extrusion of the core and by surrounding the core with a shell, characterized in that the core is extruded from a polycarbonate or from a polymer, which contains units which are derived from styrene, from a substituted styrene, an acrylate, a methacrylate, or a fluoroacrylate, and is surrounded with a shell made of a polymer, which contains units which are derived from at least one of the monomers of formulas I, II, and III, by 0.1 to 100 wt%, relative to the polymer, wherein the symbols have the meaning indicated in Claim 1.

7. Method for the production of an optical waveguide with a core/shell structure, whose core is made of a polymer with a refractive index $n(K)$ and whose shell is made of a polymer with a refractive index $n(M)$, wherein $n(K)/n(M) > 1.01$, by the extrusion of the core and the surrounding of the core with a shell, characterized in that the core is extruded from a polymer, which contains units which are derived from a monomer of formulas I, II, and III, by 0.1 to 100 wt%, relative to the total quantity of the polymer, wherein the symbols have the meaning indicated in Claim 1, and is surrounded with a shell of a polymer, which contains units which are derived from at least one of the monomers of vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoropropene, fluorovinyl ether, esters of the methacrylic or α -fluoroacrylic acid and fluorodioxols, by 10 to 100

wt%, relative to the total quantity of the polymer.

8. Method according to Claims 6 and 7, characterized in that the core and shell are produced simultaneously by coextrusion.

PHOENIX

TRANSLATIONS

...the height of EXCELLENCE...

German Patent No. 4104392 (A1)

Translated from German into English
by Phoenix Translations Code No. 3-6148

2110-A WHITE HORSE TRAIL, AUSTIN, TX 78757 Phone: (512) 343-8389
Toll-free: 877-452-1348, Fax: (512) 343-6721, Email: phoenixtranslations@ev1.net

Customer P. O. No. SP03-081/TRB-CLS-LID



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 41 04 392 A 1

51 Int. Cl.⁵:
C 08 F 32/08
C 08 F 34/02
D 01 F 8/10
G 02 B 1/04
G 02 B 6/02

21 Aktenzeichen: P 41 04 392.8
22 Anmeldetag: 14. 2. 91
43 Offenlegungstag: 20. 8. 92

DE 41 04 392 A 1

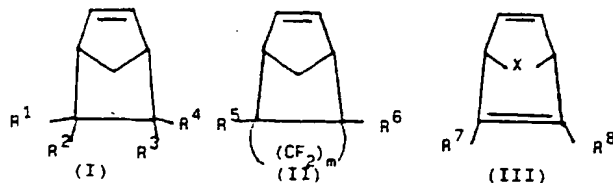
71 Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Seehof, Norbert, Dipl.-Chem., 3570 Stadthallendorf,
DE; Risse, Wilhelm, Dr., 3557 Ebsdorfergrund, DE

54 Polymere optische Fasern auf der Basis von fluor- und fluoralkylsubstituierten Poly(norbornen)- und Poly(norbornadien)-Derivaten und Verfahren zu deren Herstellung

57 Die Erfindung betrifft einen Lichtwellenleiter mit Kern/Mantel-Struktur, dessen Kern aus einem Polymer mit einem Brechungsindex $n(K)$ und dessen Mantel aus einem Polymeren mit einem Brechungsindex $n(M)$ besteht, wobei $n(K)/n(M) > 1,01$ ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern aus einem Polycarbonat oder aus einem Polymer besteht, welches Einheiten enthält, die sich vom Styrol, von einem substituierten Styrol, einem Acrylat, einem Methacrylat oder einem Fluoracrylat ableiten und der Mantel aus einem Polymer besteht, welches Einheiten enthält, die sich zu 0,1 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Polymers, von mindestens einem der Monomeren der Formel I, II und III ableiten

R^5 und R^6 können gleich oder verschieden voneinander sein und zugleich in äquatorialer oder axialer Position stehen und bedeuten ein Wasserstoff-, Deuterium- oder ein Fluoratom; der Index m liegt im Bereich von 1 bis 4; R^7 und R^8 können gleich oder verschieden voneinander sein und stehen jeweils für ein Wasserstoff-, Deuterium- oder Fluoratom oder eine ...



wobei die Symbole R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , X und m, die bei benachbarten Monomereinheiten in der Polymerstruktur gleich oder verschieden sein können, folgende Bedeutung haben:

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können gleich oder verschieden voneinander sein und stehen jeweils für ein Wasserstoff-, Deuterium- oder ein Fluoratom oder einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{10} -Perfluoralkylrest;

DE 41 04 392 A 1

Beschreibung

Polymere optische Fasern auf der Basis von fluor- und fluoralkylsubstituierten Poly(norbornen)- und Poly(norbornadien)-Derivaten und Verfahren zu deren Herstellung.

Die Lichtwellenleiter (polymere optische Fasern) bestehen aus einem Kern und einem Mantel, die beide aus (unterschiedlichen) transparenten Materialien bestehen, wobei das Kernmaterial immer einen um mindestens ein Prozent höheren Brechungsindex aufweist als das Mantelmaterial. Der Lichtwellenleiter ist im allgemeinen fadenförmig und weist einen kreisförmigen Querschnitt auf. Ein Mantelmaterial ist mit ringförmigen Querschnitt in einer dünnen Schicht auf den fadenförmigen Kern aufgetragen.

Die bisher für Lichtwellenleiter am häufigsten eingesetzten Materialien sind Homo- und Copolymere von Methacrylsäureestern im Kern und Homo- und Copolymere von Methacrylsäureestern fluorhaltiger Alkohole oder Copolymere des Vinylidenfluorids mit anderen fluorhaltigen Monomeren im Mantel.

Bekannt ist, daß fluorhaltige Polymere, die im wesentlichen aus Vinylidenfluorid (VdF), Tetrafluorethylen (TFE) und/oder Hexafluorpropen (HFP) bestehen, als Mantelmaterialien für Lichtwellenleiter eingesetzt wurden, die als Kernmaterial Homo- und Copolymere aus Methylmethacrylat (MMA), Styrol und Methacrylsäureestern aliphatischer Alkohole enthalten (EP-A 1 54 339, EP-A 97 325, DE-A 24 55 265).

Die Dauergebrauchstemperaturen der im Stand der Technik bekannten Lichtwellenleiter liegen im Bereich von 70 bis 100°C. Bei höheren Temperaturen kommt es zu einer drastischen Erhöhung der Dämpfung und somit zu Einschränkungen in der Übertragungslänge.

Ferner ist bekannt, daß polycyclische Olefine mittels verschiedener Katalysatoren polymerisiert werden können. Die Polymerisation verläuft in Abhängigkeit vom Katalysator über Ringöffnung (vgl. US 35 57 072 und US 41 78 424) oder Öffnung der Doppelbindung (vgl. EP 1 56 464, EP 2 83 164).

Der Nachteil einer ringöffnenden Polymerisation von Monomeren nach dem Stand der Technik besteht darin, daß das erhaltene Polymerisat Doppelbindungen enthält, die zu Kettenvernetzungen führen können und damit die Verarbeitbarkeit des Materials durch Extrudieren oder Spritzgießen erheblich einschränken. Die Polymerisation unter Öffnung der Doppelbindung führt bei cyclischen Olefinen zu einer relativ niedrigen Polymerisationsgeschwindigkeit (Umsatzrate).

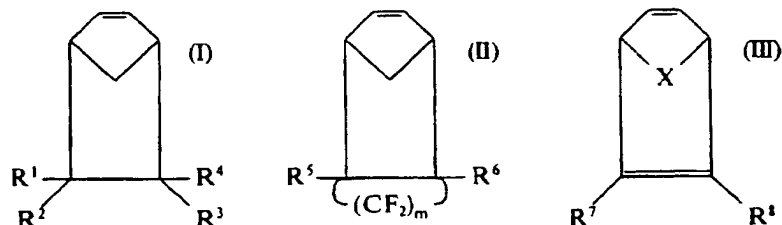
Bei den aus den vorgenannten Druckschriften bisher bekannten Norbornencopolymeren liegt die Viskositätszahl unterhalb 20 cm³/g und die Glastemperatur der Copolymeren von Ethylen mit Norbornen übersteigt 100°C nicht.

Ebenso bekannt ist die Herstellung von fluor- bzw. fluoralkylsubstituierten Norbornen- und Norbornadienderivaten, welche mit Hilfe verschiedener Übergangsmetallkatalysatoren unter Ringöffnung miteinander polymerisiert werden können (Conf. Chem. Res. 1982, 26, 192 (1983)).

Aufgabe war die Bereitstellung eines hochtransparenten, thermoplastischen Polymermaterials aus leicht zugänglichen Monomeren zur Herstellung von Kern- und Mantelmaterialien von Lichtwellenleitern, welches sich gut extrudieren läßt und auch bei Temperaturen oberhalb 100°C ohne wesentliche Einschränkungen der Übertragungslänge bzw. ohne wesentliche Dämpfungserhöhungen verwendet werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß ein Lichtwellenleiter, dessen Kern oder Mantel aus einer transparenten thermoplastischen Formmasse besteht, welche sich von fluor- oder fluoralkylsubstituierten Poly(norbornen)- und Poly(norbornadien)-Derivaten ableitet, diese Aufgabe zu lösen vermag.

Somit betrifft die Erfindung einen Lichtwellenleiter (polymere optische Faser) mit Kern/Mantel-Struktur, dessen Kern aus einem Polymer mit einem Brechungsindex $n(K)$ und dessen Mantel aus einem Polymeren mit einem Brechungsindex $n(M)$ besteht, wobei $n(K)/n(M) > 1,01$ ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern aus einem Polycarbonat oder aus einem Polymer besteht, welches Einheiten enthält, die sich vom Styrol, von einem substituierten Styrol, einem Acrylat, einem Methacrylat oder einem Fluoracrylat ableiten und der Mantel aus einem Polymer besteht, welches Einheiten enthält, die sich zu 0,1 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Polymers, von mindestens einem der Monomeren der Formeln I, II und III ableiten



wobei die Symbole R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , X und m , welche bei benachbarten Monomereinheiten in der Polymerstruktur gleich oder verschieden sein können, folgende Bedeutung haben:

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können gleich oder verschieden voneinander sein und stehen jeweils für ein Wasserstoff-, Deuterium- oder ein Fluoratom oder einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{10} -Perfluoralkylrest.

R^5 und R^6 können ebenfalls gleich oder verschieden voneinander sein und zugleich in axialer oder äquatorialer Position stehen und bedeuten ein Wasserstoff-, Deuterium- oder Fluoratom; der Index m liegt bei Verbindungen der Formel (II) im Bereich von 1 bis 4.

R^7 und R^8 können gleich oder verschieden voneinander sein und stehen jeweils für ein Wasserstoff-, Deuterium- oder Fluoratom oder eine C_1 - bis C_{10} -Perfluoralkylgruppe, X bedeutet bei Verbindungen der Formel (III) eine CH_2 -Gruppe oder ein Sauerstoffatom.

Insbesondere betrifft die Erfindung Lichtwellenleiter aus Polymeren die Einheiten enthalten die durch ringöffnende Polymerisation der Monomeren I, II und III entstehen. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Lichtwellenleiters mit Kern/Mantel Struktur, dessen Kern aus einem Polymer mit einem Brechungsindex $n(K)$ und dessen Mantel aus einem Polymer mit einem Brechungsindex $n(M)$ besteht, wobei $n(K)/n(M) > 1,01$ ist, durch Extrusion des Kerns und Umgeben des Kerns mit einem Mantel. Der Kern wird hierbei aus einem Polycarbonat oder aus einem Polymer extrudiert, welches Einheiten enthält, die sich von Styrol, einem Acrylat, einem Methacrylat oder einem Fluoracrylat ableiten und mit einem Mantel aus einem Polymer umgeben wird, welches Einheiten enthält, die sich jeweils bezogen auf das Polymer zu 0,1 bis 100 Gew.-% vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 90 Gew.-% von mindestens einem der Monomere der Formeln I, II und III ableiten, wobei die Symbole die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Die Erfindung betrifft darüber hinaus noch einen weiteren Lichtwellenleiter mit Kern/Mantel-Struktur und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Auch bei diesem Verfahren muß die Voraussetzung $n(K)/n(M) > 1,01$ erfüllt werden. Der Kern wird aus einem Polymer extrudiert, welches Einheiten enthält die sich zu 0,1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 90 Gew.-% jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Polymers, von mindestens einem Monomeren der Formeln I, II und III ableiten und mit einem Mantel aus einem Polymer umgeben, welches Einheiten enthält, die sich zu 10 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Polymers, von mindestens einem der Monomere von Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen, Fluorvinylethern und Fluordioxolen sowie von Alkylestern insbesondere von Fluoralkylestern, der Methacrylsäure und α -Fluoracrylsäure ableiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Kern und Mantel durch Coextrusion gleichzeitig hergestellt.

Die erfindungsgemäßen polymeren optischen Fasern können beispielsweise folgende Strukturen aufweisen

a) Kern = Polycarbonat oder Polymer, welches Einheiten enthält die sich von einem substituierten Styrol, einem Acrylat, einem Methacrylat oder einem Fluoracrylat ableiten.

Mantel = Polymer welches Einheiten enthält, die sich jeweils bezogen auf das Polymer, zu 0,1 bis 100 Gew.-% von mindestens einem Monomeren der Formeln I, II und III ableiten, wobei die Symbole die vorstehend genannte Bedeutung haben.

b) Kern = Polymer welches Einheiten enthält, die sich jeweils bezogen auf das Polymer, zu 0,1 bis 100 Gew.-% von mindestens einem Monomeren der Formeln I, II und III ableiten, wobei die Symbole die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Mantel = Polymer, welches Einheiten enthält, die sich zu 10 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Polymers von mindestens einem der Monomere von Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen, Fluorvinylethern, Alkylestern, insbesondere Fluoralkylestern, der Methacryl- oder der α -Fluoracrylsäure und Fluordioxolen ableiten.

c) Kern — als auch Mantel = Polymer, welches Einheiten enthält, die sich jeweils bezogen auf das Polymer zu 0,1 bis 100 Gew.-% von mindestens einem Monomeren der Formeln I, II und III ableiten und die Symbole die vorstehend genannte Bedeutung haben wobei $n(K)/n(M) > 1,01$.

Der Kern einer polymeren optischen Faser der Struktur (a) besteht aus einem Polycarbonat oder aus einem Polymer, welches Einheiten enthält, die sich vom Styrol, einem Acrylat, einem Methacrylat oder einem Fluoracrylat ableiten. Bevorzugt werden solche Polymere verwendet, die einen höheren Glaspunkt als PMMA aufweisen, wodurch die Dauergebrauchstemperatur der Lichtwellenleiter weiter gesteigert werden kann. Dazu gehören Polymere aus α -Fluoracrylsäuremethylester, α -Fluoracrylsäureestern, Methacrylsäureestern und Acrylsäureestern halogenierter Phenole, mono- und bicyclischer Alkohole und halogenierter offenkettiger, alicyclischer und bicyclischer Alkohole und Copolymere dieser Verbindungen untereinander oder mit MMA, sowie Polycarbonate. Besonders bevorzugt werden Polymere, die im wesentlichen aus α -Fluoracrylsäuremethylester, aus α -Fluoracrylsäureestern, Methacrylsäureestern und Acrylsäureestern drei-, vier- und fünffach fluorierter, chlorierter und bromierter Phenole, des 1,4,5,6,7,7-Hexachlor- und Hexabrombicyclo-(2.2.1)-hept-5-en-2-ols, des 1,4,5,6,7-Pentachlor- und des 1,4,5,6-Tetrachlorbicyclo-(2.2.1)-hept-5-en-2-ols, α -Fluoracrylsäure- und Methacrylsäureestern des Methanols, des Cyclohexanols, des 3,3,5-Trimethylcyclohexanols, des 2-Methylcyclopentanols, des Borneols, des Isoborneols, des Norborneols bestehen, sowie Polycarbonat. Besonders bevorzugt sind Polymere, die im wesentlichen aus Acrylsäure- und Methacrylsäurepentachlorphenylester, α -Fluoracrylsäurehexafluorisopropylester oder anderen α -Fluoracrylsäureestern und Methacrylsäureestern, die aliphatische oder fluorierte aliphatische Alkoholkomponenten enthalten und aus Methacrylsäure 1,4,5,6,7,7-hexachlorbicyclo-(2.2.1)-hept-5-en-2-ylester, bestehen, sowie Polycarbonat.

Der Mantel besteht, für den Fall, daß der Kern die vorstehend genannte Zusammensetzung aufweist, aus einem Polymer, welches Einheiten enthält, die sich zu 0,1 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Polymers, von mindestens einem der Monomeren der Formeln I, II und III ableiten. Die Symbole R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , X und m, haben die vorstehend genannte Bedeutung. Bei benachbarten Monomereinheiten in der Polymerstruktur können diese die gleiche, aber auch eine unterschiedliche Bedeutung haben. In einem bevorzugten Fall weisen Monomere der Formel (I) mindestens zwei fluorenthaltende Substituenten (hierzu zählen auch nur Fluoratome) auf, wobei ein hoher Fluorgehalt besonders bevorzugt ist.

Bei Monomeren der Formel (II) werden solche eingesetzt, bei denen der Index m im Bereich von 1 bis 4, besonders bevorzugt im Bereich von 3 und 4 liegt. Als Substituenten R^5 und R^6 kommen sowohl Deuterium, Wasserstoff als auch Fluor in Frage, wobei der Fall, daß mindestens einer der beiden Substituenten ein Fluoratom bedeutet zu bevorzugen ist. R^5 und R^6 stehen dabei, zugleich in äquatorialer oder axialer Position.

Der Substituent X von Monomeren der Formel III kann sowohl eine CH_2 -Gruppe als auch ein Sauerstoffatom symbolisieren, wobei letzteres (X = Sauerstoff) bevorzugt ist.

Wie alle Substituenten können auch R^7 und R^8 in benachbarten Monomereinheiten in der Polymerkette die

gleiche oder eine unterschiedliche Bedeutung haben und gleich oder verschieden voneinander sein.

R^7 und R^8 bedeuten im vorliegenden Fall ein Wasserstoff-, Deuterium- oder Fluoratom oder eine C_1 - bis C_{10} -Perfluoralkylgruppe, beispielsweise eine Trifluormethyl-, Pentafluorethyl- oder eine Heptafluorisopropylgruppe. In einem bevorzugten Fall steht mindestens einer der beiden Substituenten für eine fluorenthaltende Gruppe (beispielsweise auch nur Fluor).

Bei der erfindungsgemäßen polymeren optischen Faser der Struktur (b) besteht der Kern aus dem vorstehend beschriebenen Mantelmaterial auf der Basis von 0,1 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Polymers, von mindestens einem der Monomeren der Formeln I, II und III.

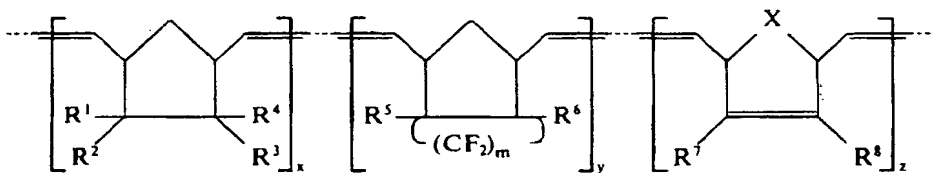
In diesem Fall wählt man als Mantelmaterial ein Polymer, welches Einheiten enthält, die sich zu 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, von mindestens einem der Monomere von Vinylidenfluorid (VdF), Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP), Fluorvinylethern, Estern insbesondere Fluoralkylestern der Methacryl- oder α -Fluoracrylsäure und Fluordioxolen ableiten. Bevorzugt sind Copolymere von Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen mit einem Gehalt an VdF-Einheiten von weniger als 50 Gew.-%, Homo- und Copolymere von α -Fluoracrylsäure-hexafluorisopropylester, Fluoracrylsäureperfluorisopropylester -trifluorethylester, -pentafluorpropylester, -tetrafluorpropylester oder Fluoracrylsäure-perfluor-2,3-dimethylbut-2-ylester.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Copolymere von Fluordioxolen, insbesondere Perfluor-1,3-dioxol und Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol (PDD), mit Tetrafluorethylen, Vinylidenfluorid, Hexafluorpropen, Fluorvinylethern oder Chlortrifluorethylen vorzugsweise Tetrafluorethylen. In einem besonders bevorzugten Fall beträgt der Anteil an Fluordioxol in Bipolymeren mindestens 11 Mol.% (bezogen auf das Bipolymer) und im Terpolymer mindestens 12 Mol.% (bezogen auf den Anteil an Tetrafluorethylen).

Das Mantelmaterial bzw. das Kernmaterial der erfindungsgemäßen Fasern kann beispielsweise folgende Zusammensetzung besitzen:

- a. 100 Gew.-% Monomer (I), wobei die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 bis zu 3 verschiedene Bedeutungen haben können.
- b. 100 Gew.-% Monomer (II), wobei die Reste R^5 und R^6 bis zu 2 verschiedene Bedeutungen haben können.
- c. 100 Gew.-% Monomer (III), wobei die Reste R^7 und R^8 bis zu 3 und der Rest X bis zu 2 verschiedene Bedeutungen haben kann.
- d. 50 Gew.-% Monomer (I) und 50 Gew.-% Monomer (III).
- e. 80 Gew.-% Monomer (I) und 20 Gew.-% Monomer (III).
- f. 50 Gew.-% Monomer (I), 40 Gew.-% Monomer (II), 10 Gew.-% Monomer (III) (auch für die Fälle d, e und f können die einzelnen Substituenten die unter a – c genannten verschiedenen Bedeutungen annehmen).

Weiterhin betrifft die Erfindung ein thermoplastisch verarbeitbares Polymer der Formel IV



worin die Symbole R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , m und X, welche bei benachbarten Einheiten in der Polymerstruktur gleich oder verschieden sein können, die vorstehend genannte Bedeutung besitzen.

Die Summe der Molenbrüche x, y und z ist jeweils gleich 1, wobei x, y und z jeweils einen Wert im Bereich von 0 bis 1 annehmen können.

In einem bevorzugten Fall ist einer der drei Molenbrüche x, y und z immer 0. In einem weiteren bevorzugten Fall nimmt entweder x oder y oder z einen Wert im Bereich von 0,9 bis 1, vorzugsweise im Bereich von 0,95 bis 1 an.

Der Polymerisationsgrad des erfindungsgemäßen Polymers liegt im Bereich von 5 bis 10 000, insbesondere im Bereich 20 bis 5000.

Die erfindungsgemäßen polymeren optischen Fasern werden nach dem nachstehenden Verfahren hergestellt: Der Kernfaden kann zunächst durch Extrusion hergestellt werden. Anschließend wird das Mantelmaterial entweder in Form einer Mischung des Mantelmaterials mit einem flüchtigen Lösemittel unter Verdampfung des Lösemittels oder durch Extrusion des Mantelmaterials mit Hilfe eines Extruders, der für die Umhüllung von Drähten ausgerüstet wurde, aufgebracht.

Insbesondere vorteilhaft ist es wenn die Faser durch gleichzeitige Extrusion des Kern- und Mantelmaterials (Coextrusion) mit Hilfe einer Bikomponentendüse hergestellt wird.

Die Dauergebrauchstemperaturen der erfindungsgemäßen polymeren optischen Fasern liegen im Bereich von 70 bis 170°C insbesondere im Bereich von 100 bis 155°C, ohne daß die Lichtdurchlässigkeit beeinträchtigt wird. Das Mantelmaterial kann gegebenenfalls vernetzt werden, wodurch sich die Dauergebrauchstemperatur noch verbessern läßt.

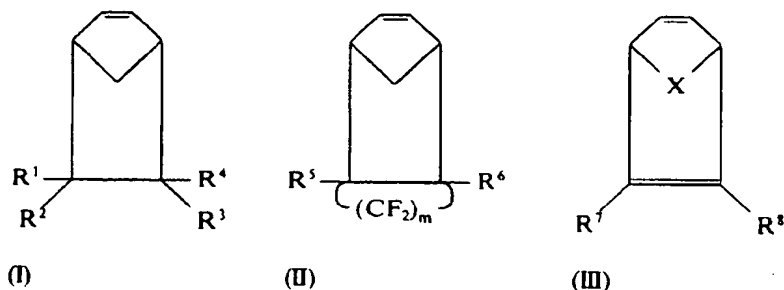
Die Fasern, die aus den angegebenen Materialien nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, weisen eine niedrige Lichtdämpfung sowie hohe Dauergebrauchstemperaturen und gute mechanische Eigenschaften auf.

Ferner zeichnen sich die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymere gemäß Formel (IV) durch eine sehr

gute Oxidationsstabilität, hohe Temperaturbeständigkeit sowie hoher Stabilität gegenüber Witterungseinflüssen aus. Bei der Lagerung an der Luft sowie bei der Verarbeitung aus der Schmelze erfolgen keine Vernetzungsreaktionen, so daß keine Hydrierungen notwendig sind. Sie eignen sich daher insbesondere für Anwendungen im optischen Bereich.

Patentansprüche

1. Lichtwellenleiter mit Kern/Mantel Struktur, dessen Kern aus einem Polymer mit einem Brechungsindex $n(K)$ und dessen Mantel aus einem Polymeren mit einem Brechungsindex $n(M)$ besteht, wobei $n(K)/n(M) > 1,01$ ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern aus einem Polycarbonat oder aus einem Polymer besteht, welches Einheiten enthält, die sich vom Styrol, von einem substituierten Styrol, einem Acrylat, einem Methacrylat oder einem Fluoracrylat ableiten und der Mantel, aus einem Polymer besteht, welches Einheiten enthält, die sich zu 0,1 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Polymers, von mindestens einem der Monomeren der Formeln I, II und III ableiten



wobei die Symbole $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, X$ und m , die bei benachbarten Monomereinheiten in der Polymerstruktur gleich oder verschieden sein können, folgende Bedeutung haben:

R^1, R^2, R^3 und R^4 können gleich oder verschieden voneinander sein und stehen jeweils für ein Wasserstoff-, Deuterium- oder ein Fluoratom oder einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{10} -Perfluoralkylrest; R^5 und R^6 können gleich oder verschieden voneinander sein und zugleich in äquatorialer oder axialer Position stehen und bedeuten ein Wasserstoff-, Deuterium- oder ein Fluoratom; der Index m liegt im Bereich von 1 bis 4;

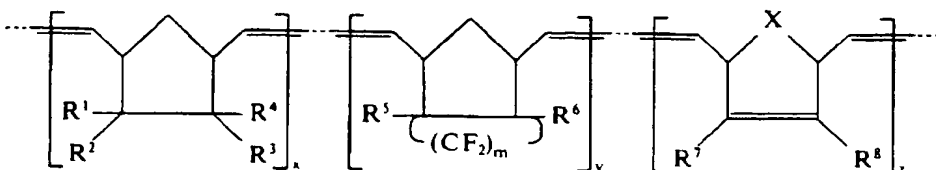
R^7 und R^8 können gleich oder verschieden voneinander sein und stehen jeweils für ein Wasserstoff-, Deuterium- oder Fluoratom oder eine C_1 - bis C_{10} -Perfluoralkylgruppe; X bedeutet eine CH_2 -Gruppe oder ein Sauerstoffatom.

2. Lichtwellenleiter mit Kern/Mantel-Struktur, dessen Kern aus einem Polymer mit einem Brechungsindex $n(K)$ und dessen Mantel aus einem Polymer mit einem Brechungsindex $n(M)$ besteht, wobei $n(K)/n(M) > 1,01$ ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Mantel aus einem Fluoropolymer besteht und der Kern aus einem Polymer, welches Einheiten enthält, die sich zu 0,1 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Polymers, von mindestens einem der Monomeren der Formeln I, II und III ableiten, wobei die Symbole $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, X$ und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

3. Lichtwellenleiter nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mantel aus einem Polymer besteht, welches Einheiten enthält, die sich zu 10–100 Gew.-% von mindestens einem der Monomere, jeweils bezogen auf das Polymer, von Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Fluorvinylethern Alkylestern, insbesondere Fluoralkylestern der Methacryl- oder α -Fluoracrylsäure und Fluordioxolen ableiten.

4. Lichtwellenleiter mit Kern/Mantel-Struktur, dessen Kern aus einem Polymer mit einem Brechungsindex $n(K)$ und dessen Mantel aus einem Polymer mit einem Brechungsindex $n(M)$ besteht, wobei $n(K)/n(M) > 1,01$ ist, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl der Kern als auch der Mantel aus einem Polymer bestehen, welches Einheiten enthält, die sich zu 0,1 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Polymers, von mindestens einem der Monomeren der Formeln I, II und III ableiten, wobei die Symbole $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, X$ und m die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

5. Thermoplastisch verarbeitbares Polymer der Formel (IV)



worin die Symbole $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, m$ und X , welche bei benachbarten Einheiten in der Polymerstruktur gleich oder verschieden sein können, folgende Bedeutung haben:

R^1, R^2, R^3 und R^4 können gleich oder verschieden voneinander sein und stehen jeweils für ein Wasserstoff-,

Deuterium- oder ein Fluoratom oder einen verzweigten oder unverzweigten C₁- bis C₁₀-Perfluoralkylrest R⁵ und R⁶ können gleich oder verschieden voneinander sein und stehen zugleich in axialer oder äquatorialer Position und bedeuten ein Wasserstoff-, Deuterium- oder ein Fluoratom; der Index m liegt im Bereich von 1 bis 4;

R⁷ und R⁸ können gleich oder verschieden voneinander sein und stehen jeweils für ein Wasserstoff-, Deuterium- oder Fluoratom oder eine C₁- bis C₁₀-Perfluoralkylgruppe; X bedeutet eine CH₂-Gruppe oder ein Sauerstoffatom,

wobei die Summe der Molenbrüche x, y und z gleich 1 ist und x, y und z jeweils einen Wert im Bereich von 0 bis 1 annehmen können und der Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10 000 liegt.

6. Verfahren zur Herstellung eines Lichtwellenleiters mit Kern/Mantel-Struktur, dessen Kern aus einem Polymer mit einem Brechungsindex n(K) und dessen Mantel aus einem Polymer mit einem Brechungsindex n(M) besteht, wobei $n(K)/n(M) > 1,01$ ist, durch Extrusion des Kerns und Umgeben des Kerns mit einem Mantel, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern aus einem Polycarbonat oder aus einem Polymer extrudiert wird, welches Einheiten enthält, die sich vom Styrol, von einem substituierten Styrol, einem Acrylat, einem Methacrylat oder einem Fluoracrylat ableiten und mit einem Mantel aus einem Polymer umgeben wird, welches Einheiten enthält, die sich jeweils bezogen auf das Polymer, zu 0,1 bis 100 Gew.-%, von mindestens einem der Monomeren der Formeln I, II und III ableiten, wobei die Symbole die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

7. Verfahren zur Herstellung eines Lichtwellenleiters mit Kern/Mantel-Struktur, dessen Kern aus einem Polymer mit einem Brechungsindex n(K) und dessen Mantel aus einem Polymer mit einem Brechungsindex n(M) besteht, wobei $n(K)/n(M) > 1,01$ ist, durch Extrusion des Kerns und Umgeben des Kerns mit einem Mantel, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern aus einem Polymer extrudiert wird, welches Einheiten enthält die sich zu 0,1 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Polymers, von mindestens einem Monomeren der Formeln I, II und III ableiten, wobei die Symbole die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und mit einem Mantel aus einem Polymer umgeben wird, welches Einheiten enthält, die sich zu 10 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Polymers, von mindestens einem der Monomere von Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen, Fluorvinylether, Estern der Methacryl- oder α -Fluoracrylsäure und Fluordioxolen ableiten.

8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß Kern und Mantel durch Coextrusion gleichzeitig hergestellt werden.